UEBER

DIE BENZOYLDERIVATE DES ACETONITRIL UND DAS p-TOLUYLACETONITRIL.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

OTTO SEIDEL.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1898.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0140

Als E. v. Meyer durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Benzoacetodinitril das schon vorher bekannte Cyanacetophenon erhalten hatte, hoffte er, dasselbe direct durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetonitril unter dem Einflusse von metallischem Natrium darstellen zu können. Er erhielt aber bei einem entsprechenden Versuche[1]) nicht das gewünschte Cyanacetophenon (Monobenzoylacetonitril), sondern es waren zwei Atome Wasserstoff der Methylgruppe durch zwei Benzoylreste ersetzt worden; es resultirte das Dibenzoylacetonitril. E. v. Meyer nahm zur Erklärung dieses unerwarteten Befundes die intermediäre Bildung von Cyanacetophenon an, indem dieses durch vorhandenes Natrium und Benzoylchlorid sofort weiter benzoylirt werde, und stellte den Reactionsverlauf durch folgende Gleichungen dar:

$$2\,CH_3CN + Na_2 = CH_4 + CNNa + CH_2\begin{matrix}Na\\CN\end{matrix},$$

$$CH_2\begin{matrix}Na\\CN\end{matrix} + C_6H_5COCl = CH_2\begin{matrix}COC_6H_5\\CN\end{matrix} + NaCl,$$

$$CH_2\begin{matrix}COC_6H_5\\CN\end{matrix} + Na_2 + C_6H_5COCl = NaCl + H_2 + CNa\begin{matrix}(COC_6H_5)_2\\CN\end{matrix}.$$

An seinem charakteristischen Geruche war ferner schon die Bildung von Cyanbenzoyl erkannt worden, dessen Entstehung durch Umsetzung des bei der Reaction sich bildenden Cyannatriums nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCl + CNNa = C_6H_5COCN + NaCl$$

erklärlich ist. Vor allem aber war es sonderbar, dass um so weniger Dibenzoylacetonitril erhalten wurde, sobald man die

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 267.

nach obiger Gleichung erforderliche Menge Benzoylchlorid (1 Mol. auf ein Molekül Acetonitril) anwandte. Zudem war die Ausbeute überhaupt, im Vergleich zu der verwendeten Menge Benzoylchlorid, so gering (im günstigen Falle 4 Grm. auf 25 Grm. Benzoylchlorid und 15 Grm. Acetonitril), so dass sich von selbst die Frage aufdrängte, welche Umsetzungen die anderen Mengen eingegangen waren. Infolgedessen veranlasste mich Herr Prof. v. Meyer, das Studium dieser Reaction nochmals aufzunehmen, um vielleicht weitere Produkte aufzufinden und dann eventuell andere Säureradikale auf diesem Wege in das Acetonitril einzuführen.

Durch die seit jener ersten Mittheilung veröffentlichten Arbeiten von Nef und Bernhard[1]) über den Benzoylessigester einerseits und die interessanten Untersuchungen Claisen's[2]) über 1.3-Diketone andererseits, welche sich an die lebhafte Discussion über die Constitution des Acetessigesters anschlossen, war ein wichtiger Hinweis gegeben auf verschiedene Möglichkeiten des weiteren Reactionsverlaufes. Hatten doch gerade jene Arbeiten vollkommene Klarheit gebracht über die mannigfache Einwirkungsweise des Benzoylchlorids auf Ketonsäuren und ähnlich constituirte Verbindungen. Angesichts der Schwierigkeiten aber, welche die Trennung der verschiedenen Produkte schon bei diesen Reactionen bot, bei denen man doch von bereits monobenzoylirten Verbindungen ausgegangen war, schien es von vornherein wenig aussichtsvoll, die vorliegende Reaction in ihrem Verlaufe vollständig aufzuklären, da doch hier noch zu mannigfachen, anderen Reactionen Gelegenheit gegeben ist; man braucht nur an die unter den gleichen Bedingungen so leicht von statten gehende Dinitrilbildung zu denken, ferner an die unter dem Einflusse von Natrium stattfindende Polymerisation des nebenbei entstehenden Cyanbenzoyls; und dazu kommt die grosse Empfindlichkeit der neutralen Benzoylderivate des Acetonitrils, deren Bildung, wenn vielleicht auch nur in geringeren Mengen, durch obengenannte Untersuchungen zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, und auf welche noch nicht gefahndet worden war. Erstens wäre es nämlich möglich, dass Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Cyanacetophenons auch

[1]) Ann. Chem. **282**, 153 (**277**, 59). [2]) Das. **291**, 25 (**277**, 162).

unter Bildung eines neutralen, O-substituirten Derivates, des Benzoates des Cyanacetophenons einwirke:

$$\begin{matrix} C_6H_5CONa \\ \| \\ CHCN \end{matrix} + C_6H_5COCl = \begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CHCN \end{matrix} + NaCl,$$

zweitens noch einmal in der gleichen Weise auf das Dibenzoylacetonitril unter Bildung seines Benzoates, wie es durch folgende Gleichung zum Ausdruck kommt:

$$\begin{matrix} C_6H_5CONa \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COCl = \begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + NaCl.$$

Dies wäre ein Tribenzoylacetonitril.

Bei der Darstellung wurde nach der von E. v. Meyer gegebenen Vorschrift verfahren: 15 Grm. Acetonitril (es wurde technisches, aus Theer gewonnenes benutzt) und 25 Grm. Benzoylchlorid werden zu 6 Grm. unter trockenem Aether (etwa 60 Grm.) befindlichem Natrium, welches durch Schütteln unter siedendem Xylol zu kleinen Kügelchen vertheilt war, gegeben, wobei sofort unter Methan- und Wasserstoff-Entwickelung lebhafte Reaction eintritt, welche durch zeitweises Kühlen gemässigt werden muss; dann lässt man unter möglichstem Luftabschluss stehen, bis alles Natrium verschwunden ist (etwa 5 Stunden). Um die verschiedenen Produkte nun von einander zu trennen, verfährt man am besten folgendermassen: Man filtrirt den festen Theil, bestehend aus Cyannatrium, Kochsalz und den Natriumsalzen der gebildeten organischen Säuren, an der Saugpumpe ab, löst in Wasser und fällt mit verdünnter Schwefelsäure (unter dem Abzug auszuführen wegen der entweichenden Blausäure!); hierbei müsste auch neben Benzoesäure und Dibenzoylacetonitril das Cyanacetophenon mit fallen, da es in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Trennung dieser drei Säuren bietet allerdings einige Schwierigkeiten, denn die Benzoesäure kann in diesem Falle nicht durch Wasserdämpfe entfernt werden, weil das Cyanacetophenon dabei zum grössten Theil verharzen würde; auch auf Grund der Acidität ist keine Trennung möglich, da sie sämmtlich in Alkalicarbonat leicht löslich sind; wohl aber kommt man in Folge der verschiedenen Löslichkeit an's Ziel; löst man nämlich das Säuregemisch in absolutem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten

nur Dibenzoylacetonitril aus, da es im Gegensatz zu den anderen Säuren in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Nach dem Verdampfen der abgesaugten Mutterlauge zieht man durch viel heisses Ligroin die Benzoesäure aus und im Rückstand müsste das Cyanacetophenon verbleiben, da dasselbe in Ligroin unlöslich ist. Gleichwohl konnten bei mehreren in dieser Richtung unternommenen Versuchen keine nachweisbaren Mengen Cyanacetophenon gefunden werden, was nur dadurch erklärt werden kann, dass dasselbe sofort beim Entstehen durch vorhandenes Natrium mit einem weiteren Molekül Benzoylchlorid in Reaction gebracht wird. Um diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde Cyanacetophenon mit Natrium und Benzoylchlorid in derselben Weise wie oben behandelt, und auch hier liess sich nach Vollendung der Reaction kein Cyanacetophenon auffinden, solange überschüssiges Natrium (und Benzoylchlorid) vorhanden war, mit welchem das etwa durch das stärker saure Dibenzoylacetonitril freigemachte Cyanacetophenon sofort wieder reagiren konnte.

Schüttelt man die oben rückständige ätherische Lösung, welche durch theilweise Verharzung roth gefärbt ist, mit eiskalter, stark verdünnter Natronlauge, um noch etwa vorhandene, saure Produkte zu entfernen und das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören, durch, so giebt dann diese alkalische Lösung beim Kochen mit Eisenoxydulsulfatlösung und Versetzen mit Eisenchlorid und nachherigem Ansäuern einen reichen Niederschlag von Berlinerblau, dessen Bildung von dem durch die Natronlauge zersetzten Cyanbenzoyl herrührt; denn schüttelt man nur mit Eiswasser, so erhält man die Reaction nicht, dieselbe kann also nicht durch etwa noch vorhanden gewesenes Cyannatrium hervorgerufen sein. Die ätherische Lösung, welche nach nochmaligem Waschen mit Eiswasser nunmehr nur noch neutrale Produkte enthalten sollte, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der fraktionirten Destillation im Vacuum unterworfen, um vielleicht eine Isolirung der neutralen Benzoylderivate des Acetonitrils zu erzielen, da aus dem Rückstand, welcher beim blossen Verdunsten des Aethers blieb, durch Krystallisation kein fassbares Produkt erhalten werden konnte. Aber auch dieses Bestreben scheiterte an der leichten Verharzung; allerdings konnte nunmehr aus dem entstandenen

Harze mit Alkalien eine erneute Menge Dibenzoylacetonitril neben Benzoesäure, welche mit Wasserdämpfen entfernt wurde, ausgezogen werden. Dieser Umstand deutete auf eine stattgefundene Zersetzung des Benzoates des Dibenzoylacetonitrils, welche zur Gewissheit wurde, als beim Schütteln obiger ätherischer Lösung mit wässriger Ammoniaklösung sich sofort ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper abschied, welcher sich bei der Analyse als das Amid des Dibenzoylacetonitrils erwies, dessen Bildung unzweifelhaft nur durch Zersetzung des Tribenzoylacetonitrils hervorgerufen sein konnte, da, wie vergleichende Versuche zeigten, Dibenzoylacetonitril allein unter denselben Bedingungen mit Ammoniak nicht in dieser Weise, sondern lediglich unter Bildung seines Ammonsalzes reagirt. Somit war die weitergehende Benzoylirung des Dibenzoylacetonitrils erwiesen, wenn auch das Tribenzoylderivat nicht direct auf diesem Wege isolirt werden konnte; doch gelang es, dasselbe auf andere Weise rein darzustellen. Dadurch erklärt es sich aber auch, dass bei Anwendung der berechneten Menge Benzoylchlorid, wie oben festgestellt wurde, die Ausbeute an Dibenzoylacetonitril zurückgeht, weil eben dann in der Hauptsache Tribenzoylacetonitril gebildet wird.

Das fernerhin noch mögliche neutrale Dibenzoylacetonitril konnte weder aufgefunden noch sicher nachgewiesen werden. (Auch Nef konnte beim Benzoylessigester das entsprechende Derivat nicht isoliren.) Bisweilen aber schied sich beim Stehen der ätherischen Lösung ein in goldgelben Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher auch analysirt werden konnte. Andere Produkte, welche gelegentlich noch isolirt wurden, reichten zu näherer Untersuchung leider nicht aus.

In Benzol an Stelle des Aethers ergiebt sich dasselbe Resultat, nur ist es insofern nicht so günstig, als die Natronsalze nicht so leicht zu trennen sind, man vielmehr das ganze Gemisch sofort mit Wasser aufnehmen muss, um dann aus dieser wässrigen Lösung die freien Säuren zu fällen. Bei beiden Lösungsmitteln wechselt die Ausbeute sehr mit der Concentration; sie ist besser, wenn man nur wenig Lösungsmittel anwendet, jedoch ist damit wieder der Nachtheil bedeutenderer Verharzung verbunden.

Infolge der grossen Vielseitigkeit dieser Reaction und der

dadurch bedingten schlechten Ausbeuten ist dieselbe als allgemeine Darstellungsmethode von Acylderivaten aliphatischer Nitrile unrationell, und es wurde deshalb auf Einführung anderer Säureradicale auf diesem Wege verzichtet und dafür nur die bei der vorliegenden Reaction in Betracht kommenden Benzoylderivate des Acetonitrils einer weiteren experimentellen Untersuchung unterzogen.

I. Ueber das Monobenzoylacetonitril = Cyanacetophenon.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}.$$

Das Cyanacetophenon wurde zuerst von Haller[1]) aus Cyanbenzoylessigester, dann von E. v. Meyer[2]) aus Benzoacetodinitril, von Claisen[3]) und Stock aus dem Oxim des Benzoylaldhyds und schliesslich von Hantzsch und Obregia[4]) durch Umsetzung des Bromacetophenons mit Cyankalium dargestellt. Jedenfalls die bequemste und zugleich rationellste Gewinnungsweise ist die Umsetzung des leicht zugänglichen Benzoacetodinitrils mit mässig concentrirter Salzsäure, welche nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CNH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + H_2O + HCl = \begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + NH_4Cl$$

bei fast quantitativer Ausbeute verläuft. Man verfährt dabei am besten folgendermassen: Das möglichst fein zerriebene Dinitril wird mit wenig Wasser angerührt in einen verhältnissmässig grossen Scheidetrichter gebracht und mit einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt. Nachdem man einige Minuten hat stehenlassen, giebt man noch so viel Wasser zu, dass eine Trennung in zwei Schichten möglich ist, wobei das nicht umgesetzte Dinitril zu Boden sinkt, während das Cyanacetophenon sich als Schaum auf dem Wasser sammelt. Ersteres wird abgelassen, nochmals fein zerrieben und abermals mit Salzsäure in der gleichen Weise be-

[1]) Bull. **48**, 271.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 243.
[3]) Ber. **24**, 133.
[4]) Ann. Chem. **266**, 324.

handelt. Auf diesem Wege gelingt binnen kurzem die vollständige Umsetzung. Zur endgiltigen Reinigung wird das Cyanacetophenon in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und wieder mit Säuren gefällt und schliesslich nach sorgfältigem Trocknen aus Benzol mit Ligroin abgeschieden.

Das Cyanacetophenon ist in oben genannten Arbeiten bereits genügend charakterisirt worden. Nur über das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin herrschte noch eine Unklarheit. Hantzsch[1]) und Obregia erhielten nämlich bei jener Reaction ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Produkt vom Schmelzpunkte 134°—135°, während Burns[2]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoacetodinitril, wobei er eigentlich denselben Körper wie Obregia hätte erhalten müssen, gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 121° bekam. Obwohl Burns jener Widerspruch bekannt war, ist er nicht näher darauf eingegangen, sondern glaubte, dass Obregia einen anderen Körper in Händen gehabt hätte. Später sprach Walther[3]) gelegentlich seiner Untersuchung über das Isomere des Cyanacetonphenylhydrazons die Vermuthung aus, dass auch in diesem Falle die Verschiedenheit der Schmelzpunktsangaben auf die Existenz zweier Isomerer zurückzuführen sei. Hatte doch schon vorher E. v. Meyer[4]) der Meinung Ausdruck gegeben, dass das von Probst durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluacetodinitril erhaltene Produkt wegen seiner Eigenschaften nicht mehr als wahres Phenylhydrazon anzusprechen sei; er nahm an, dass sich dasselbe in p-Tolylimidopyrazolon umgelagert habe. Diese Vermuthungen, so naheliegend sie Anfangs schienen, erwiesen sich aber als nur zum Theil richtig, wie die folgende Untersuchung zeigt.

Beide, Obregia sowohl als Burns, hatten sicher dasselbe Produkt in Händen, wie ich mich durch verschiedentliche Darstellung des Präparates nach den beiderseitigen Vorschriften überzeugte. Die Verschiedenheit der Schmelzpunktsangaben ist lediglich dadurch hervorgerufen, dass der in gelben Nadeln krystallisirende Körper durch Erwärmen, längeres Liegen an der Luft, öfteres Umkrystallisiren, namentlich aus stark ver-

---

[1]) A. a. O. S. 328.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 132. [3]) Das. 55, 139. [4]) Das. 52, 111.

dünntem Alkohol, partiell in ein Isomeres vom Schmelzpunkte 129,5° übergeht, welches aber aus Alkohol nicht mehr in gelben Nadeln, wie beide Autoren übereinstimmend hervorheben, sondern in weissen, rhombenförmigen Täfelchen krystallisirt, sich dadurch deutlich von dem ersteren unterscheidet und nicht mehr in denselben rückverwandelt werden kann. Für den gelben Körper aber ist weder 134°—135° noch 121° der richtige Schmelzpunkt; derselbe liegt vielmehr bedeutend höher bei 146°—147° (nach vorherigem Erweichen). Krystalle von diesem hohen Schmelzpunkte erhält man aber nur, wenn man die Ausscheidung derselben bei ihrer Bildung (nicht beim Umkrystallisiren!) durch Zugabe der genügenden Menge absoluten Alkohols, so dass die Ausscheidung erst nach einiger Zeit beginnt, an einem kühlen Orte, vor Erschütterungen geschützt möglichst langsam vor sich gehen lässt; oder indem man ein noch ziemlich reines Präparat aus Chloroform umkrystallisirt, da in letzterem das Isomere vom Schmelzpunkte 129,5° bedeutend leichter löslich ist. Da Burns nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, Obregia aber überhaupt keinen Analysenbeleg angeführt hat, so wurden von beiden Präparaten (aus Cyanacetophenon sowohl als aus Benzoacetodinitril dargestellt) Analysen ausgeführt, und zwar wurde die Substanz nur lufttrocken angewandt, um dem etwaigen Einwurfe zu begegnen, die Schmelzpunktsverschiedenheit könne auf wechselnden Mengen Krystallalkohols beruhen.

Bei Analyse I wurde ein Präparat vom Schmelzpunkte 146° aus Benzoacetodinitril, bei Analyse II ein Präparat vom Schmelzpunkte 128° aus Cyanacetophenon dargestellt verwendet.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

1. 0,1553 Grm. gaben 0,0818 Grm. H_2O u. 0,4355 Grm. CO_2.
   0,1612 Grm. gaben 25,3 Ccm. N bei 13° u. 741 Mm.
2. 0,1896 Grm. gaben 0,0971 Grm. H_2O u. 0,5331 Grm. CO_2.
   0,1753 Grm. gaben 27,58 Ccm. N bei 14° u. 746 Mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,53	76,48	76,68 %
H	5,56	5,89	5,73 „
N	17,91	18,01	18,16 „.

In verschlossener Büchse halten sich die Krystallnadeln ziemlich lange, an der Luft aber verwittern sie bald, indem

sie oberflächlich in das Isomere übergehen; auf 100° im Trockenschrank erwärmt, zerfliessen sie nach einiger Zeit zu einem gelben, zähflüssigen Oel, welches nur schwer wieder erhärtet. In Wasser ist der Körper unlöslich, verhältnissmässig leicht wird er von heissem Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol aufgenommen; schon in der Kälte ist er sehr leicht löslich in Aceton, aber unlöslich in Ligroin. Diesen Körper als wahres Phenylhydrazon, worauf schon seine gelbe Farbe deutet, durch Wiederabspalten des Phenylhydrazins mittels Säuren zu charakterisiren, ist nicht möglich, da er schon in Berührung mit Säuren bei gewöhnlicher Temperatur in das Isomere übergeht. Am besten gelingt die vollständige Umwandlung durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser, wobei er sich krystallinisch ausscheidet. Sehr schön lässt sich die Umwandlung auch beobachten beim Umkrystallisiren aus Chloroform. Lässt man nämlich die sich ausscheidenden Krystalle vom Schmelzpunkte 147° ruhig in der Mutterlauge stehen, so gehen dieselben nach einigen Stunden allmählich wieder in Lösung (unter schwacher Rothfärbung des Chloroforms); krystallisirt man nun nach dem Verdunsten des Lösungsmittels den Rückstand, so erhält man das Isomere vom Schmelzpunkte 129°, es tritt also vollständige Verwandlung ein. Durch Schmelzen allein wird hingegen nur eine theilweise Umwandlung erzielt. Erhitzt man aber wenige Grade über den Schmelzpunkt, so tritt plötzlich heftiges Aufwallen ein, und es findet vollständige Umlagerung statt, allerdings unter partieller (etwa 10%) Zersetzung, indem Ammoniak entweicht. Der Schmelzpunkt liegt scharf (das Isomere erweicht allmählich) bei 129,5°.

Analysen:

1. 0,1532 Grm. gaben 0,0780 Grm. H_2O u. 0,4283 Grm. CO_2.
2. 0,1100 Grm. gaben 0,0563 Grm. H_2O u. 0,3097 Grm. CO_2.
   0,1391 Grm. gaben 21,6 Ccm. N bei 13° u. 754 Mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,53	76,24	76,78 %
H	5,56	5,69	5,72 „
N	17,91	18,15 %	—.

Dieser Körper ist bedeutend leichter löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform als sein Isomeres. Er krystallisirt

aus Alkohol in weissen, rhombenförmigen Blättchen, besonders schön aus Benzol in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche an der Luft rasch verwittern, da sie ein Molekül Krystallbenzol enthalten:

0,6154 Grm. nahmen beim Trocknen 0,1490 Grm. ab.

Berechnet auf 1 Mol. C_6H_6:	Gefunden:
24,9	24,2 %.

Dieses Isomere ist im Gegensatz zu dem anderen eine schwache Base. Durch Einleiten von Salzsäure in seine ätherische Lösung fällt das salzsaure Salz, welches aber an der Luft nicht beständig ist, sondern Salzsäure abgiebt und schon durch wenig Wasser dissociirt wird. Löst man den Körper vom Schmelzpunkte 147° in absolutem Alkohol auf und giebt concentrirte Salzsäure zu, so scheidet sich nach einigem Schütteln jenes salzsaure Salz des Isomeren in schönen weissen Nadeln aus.

Die Base, im mehrfachen Gewichte concentrirter Salzsäure gelöst, giebt auf Zusatz eines Ueberschusses an Platinchloridlösung ein in grossen, prismatischen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, welches sich leicht aus heisser concentrirter Salzsäure umkrystillisiren lässt und den Schmelzpunkt 191° (unter Zersetzung) zeigt.

Platinbestimmung:

0,1905 Grm. gaben 0,0417 Grm. Pt.

	Berechnet für $[C_{15}H_{13}N_3HCl]_2PtCl_4$:	Berechnet:
Pt	22,15	21,89 %.

Es liegt nahe, in dem höher schmelzenden Körper (147°) das wahre Phenylhydrazon des Cyanacetophenons zu vermuthen, während das Isomere vom Schmelzpunkte 129,5° wegen seiner ausserordentlichen Beständigkeit, analog der von Burns festgestellten Umlagerung der entsprechenden Oxime in Imidoisoxazoline, als ein Pyrazolinderivat und zwar als 1.3-Diphenyl-5-imidopyrazolin anzusprechen wäre.

Die Umlagerung verliefe also graphisch dargestellt durch Wanderung eines Wasserstoffatomes folgendermassen:

Allerdings gelang es auch in diesem Falle, genau wie bei dem von Walther untersuchten 1-Phenyl-3-methyl-5-imidopyrazolin, selbst bei 160° im Druckrohr nicht, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die Imidogruppe durch Sauerstoff zu substituiren und zu dem schon bekannten 1.3-Diphenylpyrazolon zu gelangen. Um deshalb obige Vermuthungen noch anderweit näher zu prüfen, wurden die beiden Isomeren noch den folgenden, vergleichenden Versuchen unterworfen. Es wurde zunächst untersucht die

1. Einwirkung von Acetanhydrid auf die beiden Isomeren $C_{15}H_{13}N_3$.

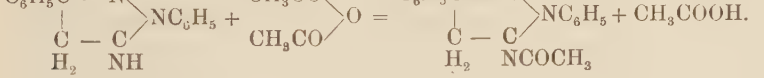
Beide Körper wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach vollständiger Lösung trat plötzliches Aufsieden ein. Nachdem noch kurze Zeit erhitzt war, wurde das Acetanhydrid auf dem Wasserbade mittels Alkohol verjagt, und es blieb eine glasige Masse zurück, welche in warmem Benzol gelöst beim Erkalten sich in schönen weissen Nädelchen absetzt, und welche bei beiden Versuchen denselben Schmelzp. 149° zeigten; beide Isomere liefern mithin dasselbe Produkt. Die Analyse ergab, dass nur ein Acetyl eingetreten war.

0,1480 Grm. gaben 0,0763 Grm. H_2O u. 0,4019 Grm. CO_2.
0,1600 Grm. gaben 21,7 Ccm. N bei 21° u. 761 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
C	73,59	74,06 %
H	5,45	5,77 „
N	15,20	15,40 „.

Der Körper ist unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Der Vorgang wird durch die Gleichung ausgedrückt:



Das höher schmelzende Isomere wird zunächst durch Acetanhydrid genau wie durch Säuren in das tiefer schmelzende umgelagert, worauf dann erst beim Erwärmen Substitution erfolgt.

2. Einwirkung salpetriger Säure auf die beiden Isomeren $C_{15}H_{13}N_3$.

Auf den Körper vom Schmelzpunkte 147° wirkt salpetrige Säure in den indifferenten Lösungsmitteln Aether, Benzol, Alkohol und Chloroform erst nach längerer Zeit, dann aber unter Bildung harziger Produkte ein; löst man aber denselben in Eisessig, wodurch er, wie oben dargelegt, isomerisirt wird, und giebt Natriumnitrit zu, so scheidet sich, falls die Lösung nicht zu concentrirt war, bei heftigem Durchschütteln ein gelber Niederschlag aus. Saugt man diesen ab, so bleibt eine dunkelroth gefärbte Mutterlauge zurück, aus welcher mittels Wasser neben einem Reste des gelben ein rother Körper gefällt wird; war die Lösung zu concentrirt, so fällt dieser rothe Körper auch gleich zu Anfang mit dem gelben aus; eine Trennung der beiden ist auf zwei Wegen möglich, einmal durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig, in welchem der gelbe schwerer löslich ist, während andererseits beim Benzol die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen; man wird also je nach dem Mengenverhältniss der beiden in einem Gemisch besser den einen oder den anderen Weg wählen. Im ganzen genommen entstehen meist von beiden Produkten gleiche Mengen; jedoch muss man jeden Ueberschuss an salpetriger Säure vermeiden, weil der rothe Körper durch dieselbe leicht in ein braunes Harz verwandelt wird. Schon Walther[1]) hatte bei der Nitrosirung des 1-Phenyl-3-methyl-5-imidopyrazolins das Fallen eines gelben Körpers neben dem rothen beobachtet, ersteren jedoch auf Grund des Schmelzpunktes für das Isonitrosoderivat des entsprechenden Pyrazolons gehalten. Zur Reindarstellung der beiden Produkte verfährt man am besten in der Weise, dass man die Concentration so wählt (etwa 1 : 20), dass beim Zusatz nur geringer Mengen Natriumnitrit allein der gelbe Körper fällt; diesen saugt man sofort ab und wäscht mit Eisessig nach; so erhält man ihn schon genügend rein. Nach weiterem Eintragen von wenig Natriumnitrit versetzt man, falls beim Schütteln nichts mehr fallen sollte, mit etwas Wasser und saugt wiederum den jetzt fallenden Niederschlag ab u. s. f. Durch dieses fractions-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 140.

weise Ausfällen erreicht man schon eine Trennung, indem man zuerst nur den gelben, zuletzt nur den roten erhält. Die Mittelfractionen löst man nochmals in Eisessig und lässt den gelben Körper auskrystallisiren, während man den rothen in der Lösung anreichert und schliesslich durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol rein gewinnt. Die Darstellung durch directes Einleiten freier salpetriger Säure empfiehlt sich nicht, weil man schwer einen Ueberschuss vermeiden kann, der aber, wie schon erwähnt, den rothen Körper verharzt. Beide Produkte entstehen zu gleicher Zeit; denn leitet man salpetrige Säure in die ätherische Lösung des Imidopyrazolins ein, so tritt sofort die für das rothe charakteristische grüne Farbe (es löst sich in Aether mit grüner Farbe) auf.

Die Analyse des rothen Körpers ergab folgende Werthe:

1. 0,1083 Grm. gaben 20,7 Ccm. N bei 20° u. 755 Mm.
2. 0,1325 Grm. gaben 24,4 Ccm. N bei 12° u. 755 Mm.
   0,1385 Grm. gaben 0,0566 Grm. H_2O u. 0,3465 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O$:	Gefunden: 1.	2.
C	68,18	68,23 %	—
H	4,54	4,57 „	—
N	21,21	21,63	21,60 %.

Er löst sich leicht in Aether, Pyridin, Essigester, schwieriger in heissem Benzol mit grüner, in Eisessig mit rother Farbe. Am besten krystallisirt er aus Benzol in dunkelrothen, glänzenden Prismen; er schmilzt bei 207° unter Grünfärbung, welche beim Erkalten wieder in Roth zurückgeht; er ist sehr schwer löslich in Alkalilauge, leichter in concentrirter Salzsäure, woraus er durch kohlensaure Alkalien wieder gefällt wird. Kocht man ihn hingegen längere Zeit am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure, so geht er in das schon von Knorr und Klotz[1]) dargestellte 4-Isonitroso-1.3-diphenylpyrazolon über, welches bei 200° unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Wegen seiner charakteristischen Eigenschaften kann dieser Körper als das wahre Nitrosoprodukt des Imidopyrazolins betrachtet werden. Allerdings giebt er die Liebermann'sche Reaction nicht.

[1]) Ber. **20**, 2547.

Der gelbe Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und heissem Eisessig, aus welchem er in kanariengelben Nadeln krystallisirt, welche scharf bei 217° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, fällt er beim Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. In ätzenden Alkalien ist er auch beim Erwärmen unlöslich.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten.

0,1443 Grm. gaben 0,0658 Grm. H_2O u. 0,3977 Grm. CO_2.
1. 0,1630 Grm. gaben 28,8 Ccm. N bei 19° u. 764 Mm.
2. 0,1488 Grm. gaben 26,5 Ccm. N bei 20° u. 755 Mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{23}N_7$:	Gefunden: 1.	2.
C	74,85	75,17 %	—
H	4,78	5,10 „	—
N	20,37	20,25	20,21 %.

Diese Werthe führen auf die summarische Formel $C_{30}H_{23}N_7$, so dass also 2 Mol. Imidopyrazolin mit 1 Mol. salpetriger Säure reagirt hätten nach der Gleichung:

$$2C_{15}H_{13}N_3 + HNO_2 = C_{30}H_{23}N_7 + 2H_2O.$$

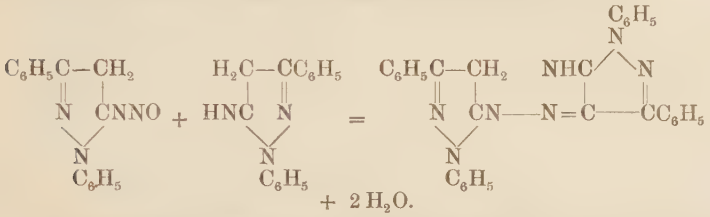
Auf dasselbe Ergebniss führen auch die Molekulargewichtsbestimmungen, welche nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt wurden; dieselben lieferten beistehende Zahlenwerthe.

	Lösungsm.:	angew. Subst.:	Siedep. Erh.:	Ber. Mol.-Gew.:
1.	11,26 Grm.	0,2518 Grm.	0,120°	497
2.	11,26 „	0,3863 „	0,190°	482
3.	12,01 „	0,3910 „	0,183°	475.

Berechnetes Mol.-Gew. für $C_{30}H_{23}N_7$:
$m = 481.$

Man könnte daran denken, dass vielleicht hier ein ähnlicher Process wie bei der Bildung der Diazoamidoverbindungen stattfinde, da dieselben auch gerade in essigsaurer Lösung so sehr leicht entstehen; dagegen spricht aber die ausserordentliche Beständigkeit dieses Körpers, denn er wird von conc. Schwefelsäure, auch durch concentrirte Salzsäure selbst im Druckrohr bei 160° nicht verändert. Ausserdem wäre man genöthigt, in diesem Falle die Annahme einer tautomeren Reaction zu machen, da die Eigenschaften des rothen Körpers nicht gerade auf ein Derivat einer Amidoverbindung hindeuten.

Andererseits spricht die Unempfindlichkeit gegen salpetrige Säure wider die Annahme einer Umlagerung in eine den Amidoazoverbindungen ähnlich constituirte Form, an welche man bei dem schwach basischen Charakter der Verbindung denken könnte. Auch müsste man ebenfalls die Amidoform des Pyrazols an Stelle der Imidoform annehmen, wogegen aber oben genannte Umstände sprechen. Am besten liesse es sich vielleicht so erklären, dass ein zunächst gebildetes Molekül der rothen Verbindung mit einem von salpetriger Säure noch nicht angegriffenen Molekül unter Wasseraustritt sich condensire, indem der Sauerstoff der Nitrosogruppe mit der doch sonst in Pyrazolonen so reactiven Methylengruppe reagirt, wie es sich schematisch folgendermaassen darstellen liesse:



Jedoch kann das nur eine Vermuthung sein, da in dieser Richtung unternommene Condensationsversuche nicht zu diesem Ziele führten; auch liess sich mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat erhalten. Indessen ist das Zusammentreten zweier Ringe mittelst eines Bindegliedes in der Reihe der Pyrazolone nichts Ungewöhnliches mehr.

Um zu sehen, ob die beim Cyanacetophenonphenylhydrazon beobachteten Erscheinungen grössere Allgemeinheit besitzen, wurde das noch wenig untersuchte, von Probst dargestellte p-Toluacetodinitril, bez. das Mono-p-toluylacetonitril ins Bereich dieser Untersuchung gezogen. Lagen doch gerade hier beim Phenylhydrazon und Oxim widersprechende Mittheilungen vor, welche mit den Resultaten, welche ich beim Cyanacetophenon erhalten hatte, nicht übereinstimmten; denn durch Einwirkung von Phenylhydrazin sollte nur das Imidopyrazolin-Umlagerungsprodukt gebildet werden[1]) (beim Cyanacetophenon war gerade nur das wahre Phenylhydrazon bekannt gewesen), und während das Oxim des Cyanacetophenons sich sofort in

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 111.

das Isomere umlagert[1]), sollte im Gegensatze dazu beim p-Toluylacetonitril das Verhältniss umgekehrt sein, und nur das wahre Oxim[2]) gebildet werden und nicht in das entsprechende Imidoisoxazolin überzuführen sein. Wie die folgende Untersuchung zeigt, konnten auch hier vollkommen analoge Verhältnisse constatirt werden. Die Versuche wurden in ganz derselben Weise wie beim Cyanacetophenon vorgenommen und zwar zunächst nochmals studirt die

Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluylacetonitril, bez. p-Toluacetodinitril.

5 Grm. Dinitril (nach der Vorschrift von Probst[3]) dargestellt) wurden in 65 Grm. absolutem Alkohol gelöst und dazu ein wieder vollständig abgekühltes Gemisch von 5 Grm. Phenylhydrazin mit 4 Grm. Eisessig gegeben, kurz durchgeschüttelt und ruhig an einem kühlen Orte mehrere Stunden lang stehen gelassen (den Kolben verschlossen); es scheiden sich dann nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 153° aus; dieselben sind nach dem Absaugen rein genug zur Analyse, und ergaben dieselben lufttrocken folgende Werthe:

0,1334 Grm. gaben 0,3788 Grm. CO_2 u. 0,0695 Grm. H_2O.
0,0908 Grm. gaben 13,1 Ccm. N bei 11° u. 756 Mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C	77,11	77,44 %
H	6,02	5,83 „
N	16,87	17,01 „.

Dieses Phenylhydrazon zeigt fast dieselben Lösungsverhältnisse wie das schon beschriebene homologe Phenylderivat und ist demselben auch sonst in allen Stücken ähnlich, nur noch etwas unbeständiger als jenes und deshalb wahrscheinlich von Probst nicht erhalten worden, denn schon durch längeres Kochen in verdünntem Alkohol (man filtrirt die beim Erkalten sich etwa noch ausscheidenden Nadeln ab und versetzt dann mit Wasser), durch Lösen in Eisessig oder Erhitzen über den Schmelzpunkt wird das Phenylhydrazon umgelagert in das schon von Probst beschriebene Isomere vom Schmelzp. 169°, welches aber aus verdünntem Alkohol nicht mehr in Nadeln,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 125. [2]) Das. 52, 110. [3]) Das. S. 110.

sondern in glänzenden Blättchen krystallisirt; dasselbe war von ihm wegen seiner grossen Beständigkeit als ein Amidopyrazol betrachtet worden; es giebt ein unbeständiges salzsaures Salz, ein gelbes Platinsalz, ein Acetylderivat mit Essigsäureanhydrid, genau wie das homologe Phenylderivat. Da der Schmelzpunkt in diesem Falle aber bei der Isomerisation in die Höhe geht, so fallen auch hier jene ausserordentlichen Schmelzpunktsschwankungen, wie sie beim Cyanacetophenonphenylhydrazon beobachtet wurden, weg.

Einwirkung salpetriger Säure auf 1-Phenyl-3-p-tolyl-5-imidopyrazolin.

Salpetrige Säure wirkt auch hier nur auf das Umlagerungsprodukt, nicht aber auf das zunächst erhaltene Phenylhydrazon ein, und zwar resultiren auch hier zwei verschiedene Produkte, das eine von gelbbrauner, das andere von hochrother Farbe. Nur ist in diesem Falle die Trennung der beiden nicht so leicht, da das erstere nur in geringerer Menge entsteht. Im übrigen wurde ganz entsprechend wie oben verfahren.

Der rothe Körper zeigt fast dieselben Lösungsverhältnisse wie der homologe, schmilzt auch unter denselben Erscheinungen bei 232°. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,0869 Grm. gaben 0,2208 Grm. CO_2 u. 0,0405 Grm. H_2O.
0,0937 Grm. gaben 16,2 Ccm. N bei 12,5° u. 752 Mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O$:	Gefunden:
C	69,06	69,29 %
H	5,04	5,22 „
N	20,15	20,21 „.

Der gelbe Körper schmilzt bei 212°, ist leicht löslich in Aether, Essigester, Alkohol, heissem Benzol und Eisessig und zeigt ebenso grosse Beständigkeit wie der homologe.

Analyse.
0,1307 Grm. gaben 0,0619 Grm. H_2O u. 0,3635 Grm. CO_2.
0,1606 Grm. gaben 26,6 Ccm. N bei 12,5° u. 759 Mm.

	Berechnet für $C_{32}H_{27}N_7$:	Gefunden:
C	75,44	75,83 %
H	5,31	5,30 „
N	19,25	19,51 „.

Dieses Ergebniss führt auch hier zu dem Schlusse, dass 2 Mol. des Imidopyrazolins mit 1 Mol. salpetriger Säure unter Wasseraustritt reagirt haben.

Hatten somit die Phenylhydrazone der beiden Dinitrile ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten gezeigt, so wäre es höchst merkwürdig gewesen, wenn bei den entsprechenden Oximen so grundverschiedene Verhältnisse vorlägen, wie bisher immer betont worden war.[1]) Burns[2]) hatte in Uebereinstimmung mit Obregia[3]) festgestellt, dass das Cyanacetophenonoxim nur in Form seines Umlagerungsproduktes, des Phenylisoxazolonimids beständig sei, während Probst bei der Untersuchung des Oxims von p-Toluacetodinitril, weil sich dasselbe durch Salzsäure spalten liess, zu dem Schlusse kam, dass dasselbe als wahres Oxim betrachtet werden müsse, und dass es sich nicht in ein Imidoisoxazolinderivat umlagern liesse. Es wurden deshalb auf Grund der Erfahrungen, welche bei den Phenylhydrazonen gemacht worden waren, die einschlägigen Verhältnisse nochmals einer Prüfung unterzogen.

Die zunächst gehegte Vermuthung, es würde der Widerspruch der bisherigen Mittheilungen auch hier sich durch den Nachweis zweier Isomerer heben lassen, war allerdings verfehlt. Dafür liess sich aber trotzdem vollkommene Analogie zwischen den beiden homologen Körpern nachweisen, und der Widerspruch lediglich auf unvollständige Beobachtung zurückführen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Toluacetodinitril, bez. p-Toluylacetonitril.

Bei der Darstellung des Oxims wurde mit der grössten Sorgfalt verfahren, da dasselbe, nach dem Verhalten des Phenylhydrazons zu schliessen, eventuell sehr unbeständig sein konnte. Es wurden 1,5 Grm. Dinitril in 20 Grm. absolutem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 1,5 Grm. salzsaurem Hydroxylamin gegeben und über Nacht stehen gelassen; aber es schied sich derselbe Körper vom Schmelzp. 151° aus, der ebenfalls entsteht, wenn man die Lösung concentrirter hält,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 117. [2]) Das. 47, 125.
[3]) Ann. Chem. 266, 331.

dafür aber unter Erhitzen arbeitet. Beim Zusatz der möglichst concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zu der heissen alkoholischen Lösung des Dinitrils tritt plötzlich heftiges Aufwallen ein, worauf sich dann die Krystalle schon nach kurzer Zeit beim Erkalten in genügend reinem Zustande als derbe Prismen abscheiden. Dieses so erhaltene Produkt war in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem von Probst beschriebenen Oxim. Auch durch Behandeln mit Eisessig, bez. Salzsäure oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt konnte kein isomeres Produkt erhalten werden. Probst hatte allerdings durch Behandeln mit Salzsäure nur die Rückbildung des p-Toluylacetonitrils unter Regeneration von salzsaurem Hydroxylamin constatiren können. Auch ich war in der Lage, unter den gleichen Bedingungen diese Aufspaltung feststellen zu können, aber niemals als alleinige Reaction, sondern stets war es möglich, in der wässrigen Lauge Ammoniak nachzuweisen, welcher Umstand auf die Abspaltung einer stickstoffhaltigen Gruppe aus dem Oxim hindeutete. Fast nur in dieser letztgenannten Richtung geht die Reaction vor sich, wenn man das feingepulverte Oxim in siedende concentrirte Salzsäure einträgt; filtrirt man das wenig Ungelöste ab und dampft schnell auf einem stark siedenden Wasserbade ein, so bleibt nach dem Auslaugen mit kaltem Wasser ein Rückstand, der sich leicht aus verdünntem Alkohol in schwach röthlich gefärbten Blättchen krystallisiren lässt und dann bei 134°—135° unter Zersetzung schmilzt.

Die Analyse ergab:

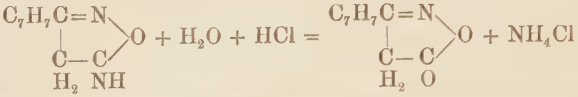
0,1670 Grm. gaben 0,0748 Grm. H_2O u. 0,4200 Grm. CO_2.
0,0872 Grm. gaben 6,2 Ccm. N bei 11,5° u. 740 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$:	Gefunden:
C	68,57	68,59 %
H	5,14	5,01 „
N	7,98	8,21 „.

Dieses Resultat zeigt aber, dass eine Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

Der entstandene Körper ist gegen längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure unbeständig; es entsteht ein stechend riechendes Oel; er ist eine echte Säure, löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure nicht wieder gefällt. Seine alko-

holische Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, giebt eine braunschwarze Färbung, welche auf Zusatz von wenig Salzsäure in Hellgelb umschlägt. Alle diese Eigenschaften charakterisiren den Körper als ein Isoxazolonderivat, welches nur nach der Gleichung:



aus dem entsprechenden Imidoisoxazolin entstanden sein kann. In Wasser ist das γ-p-Tolylisoxazolon selbst bei Siedehitze nicht merklich löslich.

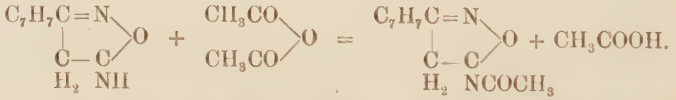
Auch das übrige Verhalten des von Probst bestimmt als Cyanmethyl-p-tolylketoxim angesprochenen Körpers zeigt vollkommene Analogie mit dem von Burns aus Benzoacetodinitril gewonnenen γ-Phenylimidoisoxazolin; beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung fällt das salzsaure Salz, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat. Zur Darstellung des letzteren wurde das „Oxim" in überschüssigem Acetanhydrid gelöst; bei schwachem Erwärmen trat plötzliches Aufsieden ein, und die Reaction war nach nochmaligem kurzen Erwärmen beendet. Nach dem Verjagen des Anhydrids auf dem Wasserbade durch Zersetzung mit Alkohol wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzp. 191°.

Die Analyse liess folgende Werthe berechnen:

0,1194 Grm. gaben 0,2931 Grm. CO_2 u. 0,0567 H_2O.
0,0985 Grm. gaben 11,1 Ccm. N bei 13° u. 756 Mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C	66,67	66,95 %
H	5,55	5,32 „
N	12,96	13,21 „.

Der Vorgang hat sich also nach folgender Gleichung abgespielt:



Dieses Acetylderivat ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Aether, nur schwer wird es von heissem Wasser aufgenommen.

Wegen der theilweisen Aufspaltung in Hydroxylamin und Keton allein kann unmöglich das Oxim von Probst als wahres Oxim bezeichnet werden; übrigens ist dieselbe Art der Spaltung auch von Hantzsch und Obregia[1]) beim entsprechenden Phenylimidoisoxazolin beobachtet worden. Es stehen aber mit der Auffassung als Oxim alle übrigen Eigenschaften nicht im Einklange. So reagirt es ausserdem mit salpetriger Säure unter Bildung einer Nitrosoverbindung[2]), welche in den organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe löslich ist, genau wie das entsprechende Nitrosimidopyrazolin. Zudem sind leichte Ringspaltungen in der Reihe der Isoxazolone nichts Ungewöhnliches. Es muss also jener Körper vom Schmelzp. 151° als das Umlagerungsprodukt des Oxims als γ-p-Tolylimidoisoxazolin betrachtet werden.

3. Einwirkung von Diphenylhydrazin auf Cyanacetophenon.

War der Schluss, dass durch Einwirkung von Säuren, bezw. durch Schmelzen das Phenylhydrazon des Cyanacetophenons in ein Pyrazolinderivat übergehe, richtig, so sollte beim Diphenylhydrazon desselben Ketons eine Umlagerung in demselben Sinne nicht möglich sein, bezw. nicht so leicht von statten gehen, da hier das leicht bewegliche Wasserstoffatom durch das Radical Phenyl ersetzt ist.

Das Diphenylhydrazin wurde nach der Vorschrift von E. Fischer dargestellt und mit einer alkoholischen Lösung von Cyanacetophenon 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich nach der Analyse als das gesuchte Diphenylhydrazon.

0,1400 Grm. gaben 0,0685 Grm. H_2O u. 0,4182 Grm. CO_2.
0,1265 Grm. gaben 15,3 Ccm. N bei 23° u. 754 Mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$:	Gefunden:
C	81,03	81,46 %
H	5,46	5,48 „
N	13,51	13,53 „.

[1]) Ann. Chem. **266**, 331.

[2]) Leider konnte dieser Körper wegen seiner grossen Unbeständigkeit nicht analysirt werden.

Am besten krystallisirt es aus verdünntem Alkohol in starken, nur wenig gelb gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 148°. Weder durch Schmelzen, noch durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser konnte der Schmelzpunkt verändert, also keine Umlagerung in ein Isomeres beobachtet werden.

4. Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Cyanacetophenon.

Bisher[1]) war es nicht gelungen, mit Hydrazinsulfat eine Einwirkung auf Cyanacetophenon zu erzielen. Da es aber in Folge der bisher erhaltenen Resultate interessant war, dieselben kennen zu lernen, zumal E. v. Meyer[2]) bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Diacetonitril unerwarteter Weise drei verschiedene Isomere erhalten hatte, wurden die Versuche nochmals aufgenommen. Es wurde Cyanacetophenon (bezw. Benzoacetodinitril) mit einer ammoniakalischen Lösung von Hydrazinsulfat einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten hatte der Kolben sich mit weissen Krystallen gefüllt, welche, aus Essigäther mit Ligroin abgeschieden, bei 125° schmolzen.

Die Analyse ergab:

0,1439 Grm. gaben 0,0739 Grm. H_2O u. 0,3596 Grm. CO_2.
0,1428 Grm. gaben 33,5 Ccm. N bei 18° u. 751 Mm.

	Berechnet für $C_9H_9N_3$:	Gefunden:
C	67,92	68,15 %
H	5,66	5,74 „
N	26,41	26,69 „

Dieser Körper reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht; er hat entschieden basischen Charakter; Salzsäure, in seine ätherische Lösung geleitet, fällt das salzsaure Salz in kleinen Nädelchen aus; in concentrirter Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt, giebt er ein in grossen, gelben Prismen krystallisirendes Platinsalz (schmilzt bei 225° unter Zersetzung).

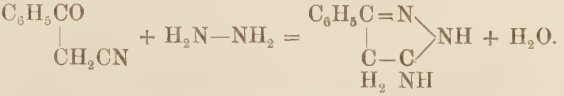
Platinbestimmung:

0,4008 Grm. gaben 0,1057 Grm. Pt.

	Berechnet für $[C_9H_9N_3HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	26,7	26,4 %.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 108. [2]) Das. S. 96.

Mit salpetriger Säure erhält man genau wie bei den Imidopyrazolinen ein gelbes und ein rothes Derivat, welches sich in den organischen Solventien mit der charakteristischen grünen Farbe löst. Wegen der verhältnissmässig schweren Zugänglichkeit aber wurden dieselben nicht näher untersucht. Auf Grund erwähnter Eigenschaften aber kann man mit einiger Sicherheit schliessen, dass die Einwirkung von Hydrazin auf Cyanacetophenon analog der von Phenylhydrazin unter Bildung eines Imidopyrazolinderivates stattgefunden hat, wie es folgende Gleichung ausdrückt:



Dieser Körper wäre zu bezeichnen als 3-Phenyl-5-imidopyrazolin.

II. Ueber das Dibenzoylacetonitril,

$(C_6H_5CO)_2CHCN$ oder $\begin{matrix} C_6H_5COH \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix}$.

Dibenzoylacetonitril ist, wie schon E. v. Meyer[1]) zeigte, eine starke Säure; es ist löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure nicht gefällt. Die Salze sind leicht in fester Form zu isoliren, die Schwermetallsalze sind fast unlöslich in Wasser und deshalb leicht durch doppelte Umsetzung aus dem Ammonsalz zu gewinnen; das Silbersalz ist schon beschrieben. Das Kupfersalz fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer Lösung von Kupferacetat als bläulich-grüner Niederschlag, dessen krystallinische Structur unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen ist. Dibenzoylacetonitril giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine blutrothe Färbung.

Nach der Schotten-Baumann'schen Reaction oder auch in ätherischer Lösung unter dem Einflusse von Natrium ist es leicht aus Cyanacetophenon und Benzoylchlorid zu gewinnen. Das Claisen'sche[2]) Carbonatverfahren lieferte in diesem Falle keine befriedigende Ausbeute.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **42**, 268.

[2]) Ann. Chem. **291**, 61.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird Dibenzoylacetonitril zersetzt in Ammoniak, Kohlensäure, Benzoesäure und Acetophenon; gegen Alkalien hingegen ist es sogar in alkoholischer Lösung beim Kochen beständig und wird erst beim Erhitzen unter Druck auf ca. 200° in Ammoniak, Benzoesäure und Essigsäure gespalten:

$$(C_6H_5CO)_2CHCN + 4H_2O = NH_3 + 2C_6H_5COOH + CH_3COOH.$$

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylacetonitril.

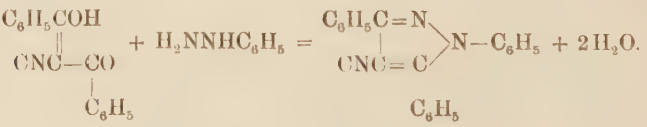
Dibenzoylacetonitril wurde in Alkohol gelöst und, mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystallnadeln aus, die nochmals aus Alkohol umkrystallisirt bei 189° schmolzen.

Analyse:

0,1568 Grm. gaben 0,4729 Grm. CO_2 u. 0,0664 Grm. H_2O.
0,1346 Grm. gaben 15,2 Ccm. N bei 11° u. 754 Mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C	82,20	82,25 %
H	4,68	4,74 „
N	13,12	13,36 „.

Der Körper ist löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich hingegen in Kalilauge und selbst heisser Salzsäure, durch welche er auch unter Druck bei 160° nicht zersetzt wird. Aeusserst beständig ist er auch gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher er sich löst, aber sogar nach Erwärmen beim Zusatz von Wasser unverändert wieder ausscheidet. Die Analyse hatte ergeben, dass ein Molekül Dibenzoylacetonitril mit einem Molekül Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagirt hatte. Die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers, vor allem gegen Säuren, liess vermuthen, dass ein Pyrazolderivat gebildet sei nach der Gleichung:



Der Körper gab denn auch wie alle N-substituirten Phenylpyrazole mit Natrium und Alkohol reducirt auf Zufügen von Salzsäure und Eisenchlorid in ausgezeichneter Weise die Knorr'sche Pyrazolinreaktion.[1]) Er ist demnach sicher als 1.3.5-Triphenyl-4-cyanpyrazol zu betrachten. Ein Platinsalz konnte nicht erhalten werden.

Verseifung des Triphenylcyanpyrazols.

Mit alkoholischer Kalilauge nur am Rückflusskühler gekocht, ist das Triphenylcyanpyrazol schwer zu verseifen. Im Druckrohr auf 160° erhitzt, gelingt es vollständig, und zwar resultirte ein in Ammoniak lösliches Produkt; es wurde deshalb die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit wässrigem Ammoniak wieder aufgenommen und nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde das Produkt in kleinen, asbestartig verfilzten, weissen Nädelchen erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 238°; in Wasser ist der Körper unlöslich. Die Verbrennung gab folgendes Resultat:

0,1006 Grm. gaben 0,0457 Grm. H_2O u. 0,2875 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C	77,65	77,94 %
H	4,71	5,08 „.

Dieses Ergebniss liess erkennen, dass die Cyangruppe zur Carboxylgruppe verseift worden war, mithin die 1.3.5-Triphenyl-4-pyrazolcarbonsäure vorliegen musste. Diese Säure giebt wenig charakteristische Salze; das nur in geringem Grade lichtempfindliche Silbersalz scheidet sich beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit überschüssigem Silbernitrat und nachheriger Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure als feinpulveriger Niederschlag aus.

Die Verseifung auf der Zwischenstufe des Säureamides festzuhalten, gelang nicht.

Erst nach längerem Sieden am Rückflusskühler wird die Carboxylgruppe der Säure abgespalten, und man erhält das schon von Knorr und Laubmann[2]) dargestellte 1.3.5-Triphenylpyrazol, welches am Schmelzpunkt 138° erkannt wurde.

[1]) Ber. 26, 101. [2]) Das. 21, 1206.

In diesem Befunde liegt eine neue Bestätigung der Claisen'schen Regel[1]), dass bei den Pyrazolen Carboxylgruppen in der 4-Stellung am festesten sitzen.

Versuche, durch Erhitzen der alkoholischen Lösung (bezw. alkalischen Lösung) des Dibenzoylacetonitrils mit salzsaurem Hydroxylamin die entsprechenden Isoxazolderivate zu erhalten, waren bisher ergebnisslos.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils.

Diese Umsetzung hatte schon E. v. Meyer[2]) versucht und dabei ein Produkt vom Schmelzpunkte 213° erhalten, welches sich als identisch mit dem weiter unten zu beschreibenden Amid des Dibenzoylacetonitrils erwies und erst durch Behandeln mit wässriger Ammoniaklösung, um nebenher entstandenes Dibenzoylacetonitril zu entfernen, nachträglich aus dem gesuchten Methyläther entstanden war.

Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden lang im Druckrohr auf 100° erwärmt. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls und des zum Auswaschen des gebildeten Jodsilbers benutzten wasserfreien Aethers blieb ein schwach gelb gefärbter Rückstand, der in Benzol, Alkohol, Aether leicht löslich ist, von Ligroin aber fast gar nicht aufgenommen und deshalb am besten in heissem Benzol gelöst durch Zusatz von Ligroin gefällt wird. Die auf diesem Wege erhaltenen schwach gelb gefärbten Nädelchen schmolzen bei 117°—118° und ergaben analysirt:

0,1348 Grm. gaben 0,3815 Grm. CO_2 u. 0,0600 Grm. H_2O.
0,1250 Grm. gaben 6,2 Ccm. N bei 15,5° u. 748 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C	77,57	77,20 %
H	4,94	4,97 „
N	5,32	5,69 „.

Der Körper reagirt vollkommen neutral und ist gegen Wasser sehr empfindlich, indem er in Dibenzoylacetonitril und Methylalkohol zerfällt. Mit Ammoniak, Anilin und Phenyl-

[1]) Ann. Chem. 278, 273.
[2]) A. a. O. S. 269.

hydrazin reagirt er wie das sofort näher zu beschreibende Tribenzoylacetonitril. Es liegt also sicher der gesuchte Methyläther von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCH_3 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix}$$ vor.

III. Ueber das Tribenzoylacetonitril,

$(C_6H_5CO)_3CCN$ oder $\begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix}$.

Kocht man das Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils, in wenig Aether suspendirt, mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und filtrirt dann das entstandene Chlorsilber ab, so erhält man nach dem Verdampfen des Aethers und Abdestilliren des überschüssigen Benzoylchlorids im Vacuum einen Rückstand, der aus Benzol und etwas Ligroin in derben, weissen Krystallen sich abscheidet, welche bei 138° schmelzen.

Analyse.

0,1323 Grm. gaben 0,0508 Grm. H_2O u. 0,3785 Grm. CO_2.
0,1428 Grm. gaben 5,3 Ccm. N bei 14° u. 751 Mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{15}NO_3$:	Gefunden:
C	78,19	78,03 %
H	4,24	4,29 „
N	3,97	4,29 „.

Der Körper ist äusserst unbeständig gegen Alkalien; er wird schon durch verdünnte Lösungen, falls dieselben nicht mit Eis gekühlt sind, sofort in Dibenzoylacetonitril und Benzoesäure gespalten. In Folge dieser grossen Empfindlichkeit war es nicht möglich, ihn aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch zu isoliren. Doch gelang es, seine Existenz in demselben sicher nachzuweisen durch folgende Umsetzung:

Einwirkung von Ammoniak auf Tribenzoylacetontril.

Schüttelt man eine Lösung von Tribenzoylacetonitril mit wässrigem Ammoniak durch, so scheiden sich sofort weisse Krystalle ab, welche leicht aus Alkohol oder Essigester umzukrystallisiren sind und dann den Schmelzpunkt 213° zeigen.

Unter dem Mikroskop betrachtet, erkennt man sie deutlich an der dreieckigen Gestalt der Täfelchen.

Analyse.

0,1400 Grm. gaben 0,0579 Grm. H_2O u. 0,3981 Grm. CO_2.
0,1072 Grm. gaben 10,2 Ccm. bei 11,5° u. 768 Mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C	77,42	77,55 %
H	4,83	4,63 „
N	11,30	11,43 „.

Ammoniak hatte somit unter Abspaltung von Benzoesäure gewirkt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix} C_6H_5CNH_2 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COONH_4.$$

Dieser Körper erwies sich, wie schon erwähnt, als identisch mit dem Produkt, welches E. v. Meyer bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils erhalten hatte, da er die ätherische Lösung, um das saure Dibenzoylacetonitril von dem neutralen Ester zu trennen, mit verdünntem Ammoniak behandelt hatte.

Einwirkung von Anilin auf Tribenzoylacetonitril.

Erhitzt man die ätherische Lösung des Tribenzoylacetonitrils mit der berechneten Menge Anilin und verdampft dann auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, der man leicht durch kalten Alkohol oder Aether die entstandene Benzoesäure entziehen kann. Krystallisirt man den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man feine, seidenglänzende Nadeln von gelblicher Farbe, welche bei 165° schmelzen.

Analyse.

0,1818 Grm. gaben 0,0813 Grm. H_2O u. 0,5421 Grm. CO_2.
0,1146 Grm. gaben 8,7 Ccm. N bei 13° u. 752 Mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C	81,48	81,34 %
H	4,94	4,99 „
N	8,64	8,86 „.

Daraus ergiebt sich, dass das dem Amid entsprechende Anilid gebildet wurde:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + H_2NC_6H_5 = C_6H_5COOH + \begin{matrix} C_6H_5CNHC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix}.$$

Das Anilid ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Solventien. Es ist eine schwache Säure; nach dem Lösen in Alkohol und Zugeben von Natronlauge wird es durch Wasser nicht mehr, sondern erst auf Zusatz von Säuren gefällt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tribenzoylacetonitril.

Es entsteht bei dieser Reaction das oben beschriebene 1.3.5-Triphenyl-4-cyanpyrazol nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{array} + H_2NNHC_6H_5 = C_6H_5COOH$$

$$+ \begin{array}{l} C_6H_5C{=}N \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle NC_6H_5 \\ CNC{=}C \\ \qquad\quad C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Von den weiteren bei der Ausgangsreaction noch isolirten Produkten konnte nur noch folgendes zur Analyse gebracht werden. Dasselbe schied sich aus der von den Natriumsalzen abgesaugten ätherischen Lösung, nachdem dieselbe mit eiskalter, verdünnter Natronlauge gewaschen war, aus. Dieser Körper ist leicht löslich in Chloroform, schwer hingegen in heissem Alkohol und wird deshalb am besten aus letzterem unter Zusatz geringer Mengen Chloroform umkrystallisirt, wobei er sich in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 204° abscheidet.

Analyse:

1. 0,1009 Grm. gaben 0,2875 Grm. CO_2 u. 0,0378 Grm. H_2O.
   0,1070 Grm. gaben 9,5 Ccm. N bei 10° u. 762 Mm.
2. 0,0839 Grm. gaben 0,2390 Grm. CO_2 u. 0,0318 Grm. H_2O.
   0,1155 Grm. gaben 10,7 Ccm. bei 12° und 762 Mm.

	1.	2.
C	77,71	77,69 %
H	4,19	4,24 „
N	10,82	11,00 „.

Diese Zahlen lassen somit eine Formel

$C_{17}H_{12}N_2O$ (C = 78,2 %, H = 4,6 %, N = 10,7 %)

berechnen; doch dürften Speculationen über die Constitution vergebens sein, da der Körper in grösseren Mengen zur Untersuchung bislang nicht zu haben war.

War es immerhin nicht möglich, alle Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetonitril unter dem Einflusse von Natrium stattfinden, aufzuklären, so konnte doch gezeigt werden, warum in dem Gemisch Cyanacetophenon nicht nachzuweisen ist, ferner, dass die Benzoylirung nicht beim Dibenzoylacetonitril stehen bleibt, sondern weiterhin ein Tribenzoylacetonitril gebildet wird. Doch an keinem dieser Benzoylderivate konnten jene interessanten Isomerien gefunden werden, auf welche Claisen bei Untersuchung der 1.3-Diketone und W. Wislicenus beim Formylphenylessigester gestossen waren, und deren Existenz in jüngster Zeit von Schiff[1]) auch beim Acetessigester thatsächlich nachgewiesen werden konnte, nachdem lange genug der Streit für das eine oder das andere gewährt hatte. Das Cyanacetophenon giebt in Alkohol gelöst mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung, würde also, nach Claisen der β-Reihe angehörend, als wahres Keton zu bezeichnen sein, während das Dibenzoylacetonitril in alkoholischer Lösung bei Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung jene charakteristische blutrothe Farbe annimmt und somit in die acide α-Reihe (Enolform) zu zählen ist; dasselbe wäre also rationeller als β-Oxy-α-benzoylzimmtsäurenitril zu bezeichnen. Dass Tribenzoylacetonitril nicht als ein C-substituirtes Dibenzoylacetonitril, sondern als Benzoat des letzteren aufzufassen ist, muss nach den analogen Untersuchungen von Claisen[2]) als sicher angenommen werden, da in diesem Falle durch Spaltung mit Kalilauge keine Entscheidung getroffen werden kann, weil die drei in das Acetonitril eingeführten Acyle gleicher Natur sind; zeigt es doch auch dieselben Spaltungen mit Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin wie der Methyläther des Dibenzoylacetonitrils.

Dass die Reaction sich nicht als allgemeine Darstellungsmethode von Acylderivaten aliphatischer Säurenitrile eignet, ist schon hervorgehoben worden. Man kommt besser zum Ziele, wenn man zunächst die meist leicht zugänglichen Dinitrile darstellt, diese in die Ketone überführt und hierauf erst durch Einwirkung von Säurechloriden auf deren Salze die höher acylirten Derivate gewinnt.

[1]) Ber. **31**, 601.

[2]) Ann. Chem. **291**, 187.

Ferner wurde, um die Ergebnisse vollständig zusammenzufassen, bei vorliegender Untersuchung festgestellt, dass Hydrazin, auf Benzoacetodinitril einwirkend, nur ein Produkt liefert, während beim Acetodinitril drei Isomere gefunden worden waren. Sodann ergab sich, dass Benzoacetodinitril bei allen hier untersuchten Reactionen vollkommen in derselben Weise reagirt wie das p-Toluacetodinitril, vor allem dass der bisher als wahres Oxim betrachtete Körper als γ-p-Tolylimidoisoxazolin angesehen werden muss. Schliesslich wurde festgestellt, dass die aus den Phenylhydrazonen (welche sowohl beim Benzoacetodinitril als p-Toluacetodinitril in reinem Zustande isolirt werden konnten) hervorgehenden Isomeren, die 5-Imidopyrazoline, allgemein mit salpetriger Säure zwei verschiedene Produkte liefern.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. von Meyer für die reiche Anregung und die mir bei Ausführung dieser Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung den herzlichsten Dank auszusprechen.